

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-217647

(43) 公開日 平成4年(1992)8月7日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 217/90		6742-4H		
A 0 1 N 33/10		8930-4H		
43/36	A	8930-4H		
43/40	1 0 1 G	8930-4H		
C 0 7 C 229/56		6742-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平2-410300

(22) 出願日 平成2年(1990)12月12日

(71) 出願人 000003182

徳山曹達株式会社

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 石崎 雅彦

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72) 発明者 北島 敏夫

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72) 発明者 昆布谷 忠司

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェニルアミン誘導体

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 本発明は薬害が少なく、特に広葉雑草に対して高い選択除草が可能な新規化合物を提供する。

【構成】 一般式

(式中 Z は =C- または N を示し、X₁、X₂ 及び X₃ は H、ハロゲン原子、アルキル基等で、A は H、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等を示し、R はアルコキシアルキル基、アルキニルオキシアルキル基、フェノキシアルキル基等を示す) で表されるフェニルアミン誘導体である。

(2)

特開平4-217647

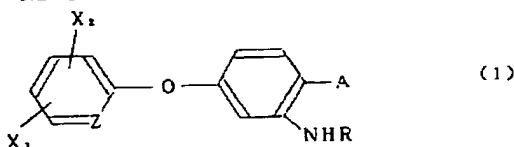
2

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)、

【化1】

X₃(式中、Zは=C- (但し、X₃は水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン置換も

しくは非置換のアルキル基を示す) または窒素原子を示し、X₁及びX₂は異種または同種の水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン置換もしくは非置換のアルキル基を示し、Aは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基を示し、Rは置換もしくは非置換のアルコキシアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニルオキシアルキル基、アルキニルオキシアルキル基、置換もしくは非置換のフェノキシアルキル基、テトラヒドロフルフリル基、フルフリル基、チエニルメチル基を示す。) で表わされるフェニルアミン誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は除草剤として有用な新規なフェニルアミン誘導体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から除草剤として使用される化合物の一群に、湛水士地処理剤として用いられているジクロロ基置換のジフェニルエーテル化合物類、もう一つは茎葉処理剤として用いられているトリフルオロメチル基置換のジフェニルエーテル化合物類がある。しかし、前者に比べ、後者の除草活性は全般に高いものの、その適用範囲は主に茎葉処理に限られていた。その原因として、*

X₃

|

(式中、Zは=C- (但し、X₃は水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン置換も

しくは非置換のアルキル基を示す) または窒素原子を示し、X₁及びX₂は異種または同種の水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン置換もしくは非置換のアルキル基を示し、Aは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基を示し、Rは置換もしくは非置換のアルコキシアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニルオキシアルキル基、アルキニルオキシアルキル基、置換もしくは非置換のフェノキシアルキル基、テトラヒドロフルフリル基、フルフリル基、チエニルメチル基を示す。) で表されるフェニルアミン誘導体に関する。

【0005】 本発明において、上記一般式(1)中、X₁、X₂、AまたはZの式で示されるX₃がハロゲン原

* これまでに開発された後者化合物類には対照の広葉植物とイネ科植物との間に選択的な除草活性がなかった点にあった。

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】 そこで、本発明者らは上記欠点を補いつつ高い除草活性を示す、特に広葉雑草に対して高度な選択除草活性を示す化合物を探索した。その結果、新規なフェニルアミン誘導体が広葉雑草をはじめ幅広い草種に対し、高い除草活性を示し、なおかつ幅広い除草場面適用性を見出し、本発明を完成させるに至った。

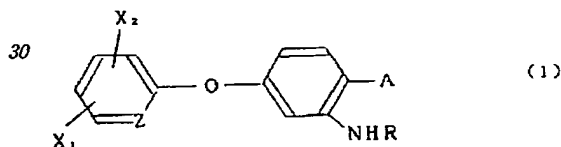
【0004】

【発明の構成】

即ち、本発明は、

一般式(1)、

【化2】



子を示す場合、該ハロゲン原子は塩素、臭素、フッ素、ヨウ素の各原子であってよい。

【0006】 上記一般式(1)中、X₁、X₂またはZの式で示されるX₃がアルキル基を示す場合、該アルキル基は特に限定されず、公知のものを選びうる。一般に好適に採用される該アルキル基は炭素数1~10個好ましくは1~4個の直鎖状または分岐鎖状のものが好適である。具体的に例示すれば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

【0007】 上記アルキル基はハロゲン置換されてもよ

い。該ハロゲン置換したアルキル基は特に限定されないが、アルキル基中の水素のすべてもしくは一部がハロゲン置換したものが好適である。該ハロゲン原子は前記例示のものが特に制限されず使用出来る。一般に最も好適に使用される該ハロゲン置換したアルキル基をより具体的に例示すると、クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロメチル基、ヨードメチル基、ジクロロメチル基、クロロジフロロメチル基、ジフロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基、フルオロエチル基、ジクロロエチル基、ジフロモエチル基、ジフロロエチル基、トリクロロエチル基、トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基等が挙げられる。

【0008】上記一般式(1)中、Aがアルコキシカルボニル基を示す場合、該アルコキシカルボニル基は特に限定されず公知のものを選びうる。一般に好適に採用されるアルコキシカルボニル基はアルコキシの炭素数1~10個好ましくは1~4個の直鎖状または分岐鎖状のものが好適である。具体的に例示すれば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、iso-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、iso-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0009】一般式(1)中、Rがアルコキシアルキル基を示す場合、該アルコキシアルキル基は特に限定されず公知のものを選びうる。一般に好適に採用されるものはアルコキシアルキル基の全炭素数2~10個の直鎖状または分岐鎖状のものが好適である。最も好適に使用されるものを具体的に例示するとメトキシエチル基、エトキシエチル基、n-プロポキシエチル基、iso-プロポキシエチル基、n-ブトキシエチル基、iso-ブトキシエチル基、tert-ブトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、n-プロポキシプロピル基、iso-プロポキシプロピル基、n-ブトキシプロピル基、iso-ブトキシプロピル基、tert-ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、n-プロポキシブチル基、iso-プロポキシブチル基、n-ブトキシブチル基、iso-ブトキシブチル基、tert-ブトキシブチル基等である。

【0010】一般式(1)中、Rがアルケニルオキシアルキル基を示す場合、該アルケニルオキシアルキル基は特に限定されず公知のものを選びうる。一般に好適に採用される該アルケニルオキシアルキル基は全炭素数2~10個の直鎖状または分岐鎖状のものである。最も好適に使用されるものを具体的に例示すれば、2-(アリルオキシ)エチル基、2-(3-ブテニル-2-オキシ)エチル基、2-(2-ブテニル-1-オキシ)エチル基、2-(3-メチル-2-ブテニル-1-オキシ)エ

チル基、2-(2-メチル-2-プロベニル-1-オキシ)エチル基、2-(3-ブテニル-1-オキシ)エチル基、2-(4-ペンテニル-2-オキシ)エチル基、2-(2-メチル-3-ブテニル-1-オキシ)エチル基、2-(2-メチル-3-ペンテニル-1-オキシ)エチル基、2-(アリルオキシ)プロピル基、2-(3-ブテニル-2-オキシ)プロピル基、2-(2-ブテニル-1-オキシ)プロピル基、2-(3-メチル-2-ブテニル-1-オキシ)プロピル基、2-(2-メチル-2-プロベニル-1-オキシ)プロピル基、2-(3-ブテニル-1-オキシ)プロピル基、2-(4-ペンテニル-2-オキシ)プロピル基、2-(2-メチル-3-ブテニル-1-オキシ)プロピル基、2-(2-メチル-3-ペンテニル-1-オキシ)プロピル基、3-(アリルオキシ)プロピル基、3-(3-ブテニル-2-オキシ)プロピル基、3-(2-ブテニル-1-オキシ)プロピル基、2-(3-メチル-2-ブテニル-1-オキシ)プロピル基、3-(2-メチル-2-プロベニル-1-オキシ)プロピル基、3-(3-ブテニル-1-オキシ)プロピル基、3-(4-ペンテニル-2-オキシ)プロピル基、3-(2-メチル-3-ブテニル-1-オキシ)プロピル基、3-(2-メチル-3-ペンテニル-1-オキシ)プロピル基などが挙げられる。

【0011】一般式(1)中、Rがアルキニルオキシアルキル基を示す場合、該アルキニルオキシアルキル基は特に限定されず公知のものを選びうる。一般に好適に採用される該アルキニルオキシアルキル基は全炭素数2~10個の直鎖状または分岐鎖状のものが好適である。最も好適に使用されるものを具体的に例示すれば、2-(2-プロビニル-1-オキシ)エチル基、2-(3-ブチニル-2-オキシ)エチル基、2-(3-ペンチニル-2-オキシ)エチル基、2-(2-プロビニル-1-オキシ)エチル基、3-(3-ブチニル-2-オキシ)プロピル基、3-(3-ペンチニル-2-オキシ)プロピル基、3-(2-プロビニル-1-オキシ)プロピル基、3-(3-ブチニル-2-オキシ)プロピル基、2-(3-ペンチニル-2-オキシ)プロピル基、2-(2-プロビニル-1-オキシ)プロピル基、2-(3-ブチニル-2-オキシ)プロピル基、2-(3-ペンチニル-2-オキシ)プロピル基等である。

【0012】一般式(1)中、Rがフェノキシアルキル基を示す場合、該フェノキシアルキル基は特に限定されず公知のものが採用出来る。一般に好適に採用される該フェノキシアルキル基は全炭素数7~12個のものが好適である。最も好適に使用されるものをより具体的に例示すれば、フェノキシメチル基、フェノキシエチル基、フェノキシプロピル基、フェノキシブチル基等である。

【0013】一般式(1)中、Rが置換アルコキシアルキル基、置換アルケニルオキシアルキル基または置換フ

エノキシアルキル基を示す場合、該置換基は特に限定されず、本発明において反応に関与しない不活性な置換基が使用できる。特に好適に使用される置換基をより具体的に例示すれば、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲン原子；ニトロ基；水酸基；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基等のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロポチオ基、*n*-ブチルチオ基等のアルキルチオ基；クロロメチル基、ジフロロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トロフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等のハロゲンアルキル基；フェニル基等である。

【0014】置換アルコキシアルキル基として最も好適に使用されるものをより具体的に例示すれば3-メトキシ-2-クロロプロピル基、3-メトキシ-2-プロモプロピル基、3-メトキシ-2-ヨードプロピル基、3-メトキシ-2-フルオロプロピル基、2-トリフルオロメトキシエチル基、2-ジクロロメトキシエチル基、2-(2-ニトロエトキシ)エチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-(2-エトキシエトキシ)エチル基、2-(2-メチルチオエトキシ)エチル基、2-ベンジルオキシエチル基、2-(2-フェニルエトキシ)エチル基、3-エトキシ-2-クロロプロピル基、3-エトキシ-2-プロモプロピル基、3-エトキシ-2-ヨードプロピル基、3-エトキシ-2-フルオロプロピル基、2-トリフルオロメトキシプロピル基、2-ジクロロメトキシプロピル基、2-(2-ニトロエトキシ)プロピル基、2-(2-メトキシエトキシ)プロピル基、2-(2-エトキシエトキシ)プロピル基、2-(2-メチルチオエトキシ)プロピル基、2-ベンジルオキシプロピル基、2-(2-フェニルエトキシ)プロピル基等である。

【0015】置換アルケニルオキシアルキル基として最も好適に使用されるものをより具体的に例示すれば、2-(3-メトキシ-2-プロベニル-1-オキシ)エチル基、2-(3-メチルチオ-2-プロベニル-1-オキシ)エチル基、2-(3-プロモ-2-プロベニル-1-オキシ)エチル基、2-(3-クロロ-2-プロベニル-1-オキシ)エチル基、2-(3-ヨード-2-プロベニル-1-オキシ)エチル基、2-(3-フルオロ-2-プロベニル-1-オキシ)エチル基、2-(3-トリフルオロメトキシ-2-プロベニル-1-オキシ)エチル基、2-(3-フェニル-2-プロベニル-1-オキシ)エチル基、2-(3-メトキシ-2-プロベニル-1-オキシ)プロピル基、2-(3-メチルチオ-2-プロベニル-1-オキシ)プロピル基、2-(3-プロモ-2-プロベニル-1-オキシ)プロピル基、2-(3-クロロ-2-プロベニル-1-オキシ) 50

プロピル基、2-(3-ヨード-2-プロベニル-1-オキシ)プロピル基、2-(3-フルオロ-2-プロベニル-1-オキシ)プロピル基、2-(3-トリフルオロメトキシ-2-プロベニル-1-オキシ)プロピル基、2-(3-フェニル-2-プロベニル-1-オキシ)プロピル基等である。

【0016】置換フェノキシアルキル基として最も好適に使用されるものをより具体的に例示すれば、クロロフェノキシエチル基、プロモフェノキシエチル基、フルオロフェノキシエチル基、ヨードフェノキシエチル基、ジクロロフェノキシエチル基、トリクロロフェノキシエチル基、クロロメチルフェノキシエチル基、プロモフルオロフェノキシエチル基、クロロエチルフェノキシエチル基、クロロシアノフェニルフェノキシエチル基、クロロメトキシフェノキシエチル基、メトキシカルボニルフェノキシエチル基、トリメチルフェノキシエチル基、メチルチオフェノキシエチル基、トリメトキシフェノキシエチル基、メトキシフェノキシエチル基、エトキシフェノキシエチル基、イソプロポキシフェノキシエチル基、エチルチオフェノキシエチル基、ジメトキシフェノキシエチル基、ジエトキシフェノキシエチル基、ニトロフェノキシプロピル基、クロロフェノキシプロピル基、プロモフェノキシプロピル基、フルオロフェノキシプロピル基、ヨードフェノキシプロピル基、ジクロロフェノキシプロピル基、トリクロロフェノキシプロピル基、クロロメチルフェノキシプロピル基、プロモフルオロフェノキシプロピル基、クロロエチルフェノキシプロピル基、クロロシアノフェニルフェノキシプロピル基、クロロメトキシフェノキシプロピル基、メトキシカルボニルフェノキシプロピル基、トリメチルフェノキシプロピル基、メチルチオフェノキシプロピル基、トリメトキシフェノキシプロピル基、メトキシフェノキシプロピル基、エトキシフェノキシプロピル基、イソプロポキシフェノキシプロピル基、エチルチオフェノキシプロピル基、ジメトキシフェノキシプロピル基、ジエトキシフェノキシプロピル基、ニトロフェノキシプロピル基等である。

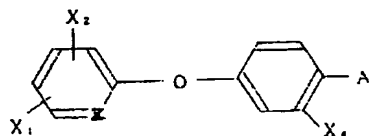
【0017】前記一般式(1)で示されるフェニルアミン誘導体は前記Z、X₁、X₂、A及びRについてそれぞれ説明した原子又は基を組合せたものである。特に工業的に容易に製造され、また除草活性が良好なものを、より具体的に例示すれば、4-(2', 4'-ジクロロフェノキシ)-2-メトキシエチルアミノニトロベンゼン、4-(2', 4'-ジクロロフェノキシ)-2-エトキシエチルアミノニトロベンゼン、4-(2', 4'-ジクロロフェノキシ)-2-イソプロポキシエチルアミノニトロベンゼン、4-(2', 4'-ジクロロフェノキシ)-2-メトキシプロピルアミノニトロベンゼン、4-(2', 4'-ジクロロフェノキシ)-2-エトキシプロピルアミノニトロベンゼン、4-(2',

4'-ジクロロフェノキシ)-2-イソプロポキシプロピルアミノニトロベンゼン、4-(2'-クロル-4'-トリフルオロメチルフェノキシ)-2-メトキシプロピルアミノニトロベンゼン、4-(2'-クロル-4'-トリフルオロメチルフェノキシ)-2-エトキシプロピルアミノニトロベンゼン、4-(2'-クロル-4'-トリフルオロメチルフェノキシ)-2-イソプロポキシプロピルアミノニトロベンゼン、4-(2'-クロル-4'-トリフルオロメチルフェノキシ)-2-メトキシエチルアミノニトロベンゼン、4-(2'-クロル-4'-トリフルオロメチルフェノキシ)-2-エトキシエチルアミノニトロベンゼン、4-(2'-クロル-4'-トリフルオロメチルフェノキシ)-2-イソプロポキシエチルアミノニトロベンゼン、4-(3'-クロロ-5'-トリフルオロメチルピリジル-2-オキシ)-2-メトキシプロピルアミノニトロベンゼン、4-(3'-クロロ-5'-トリフルオロメチルピリジル-2-オキシ)-2-エトキシプロピルアミノニトロベンゼン、4-(3'-クロロ-5'-トリフルオロメチルピリジル-2-オキシ)-2-メトキシエチルアミノニトロベンゼン、4-(3'-クロロ-5'-トリフルオロメチルピリジル-2-オキシ)-2-エトキシエチルアミノニトロベンゼン等である。

【0018】本発明の前記一般式(1)で示されるフェニルアミン誘導体は、赤外吸収スペクトル(IR)、質量スペクトル(MS)及び¹H-核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)の測定並びに元素分析等により、その構造を確認することができる。その代表的なパターンを例示すると下記の通りである。

【0019】(イ)赤外吸収スペクトル(IR)を測定することにより、1150~1270cm⁻¹にエーテル結合(C-O-C)に基づく特性吸収、3300~3400cm⁻¹にアミノ基に基づく特性吸収等を観測することができる。

【0020】(ロ)質量スペクトル(MS)を測定し、*



(2)

(ただし、X₁、X₂はハロゲン原子またはニトロ基を示し、A、X₁、X₂及びZは一般式(1)で示した通りである。)

で表されるフェニル誘導体を一般式(3)

RNH₂ ... (3)

(ただし、Rは一般式(1)で示した通りである。)

で表されるアミン誘導体と溶媒の存在または不存在下に反応させるか、或は

【0027】(b)一般式(4)、

*観測される各ピーク(一般にはイオン分子量mをイオンの荷電数eで除したm/eで表される数)に相当する組成式を算出することにより、測定に供した化合物の分子量並びに該分子内に於ける各原子団の結合様式を知ることができる。即ち、測定に供した試料を一般式(1)で表した場合、一般に分子イオンピーク(以下Mと略記する)が分子中に含有されるハロゲン原子の個数に応じて同位体存在比に従った強度で観測されるため、測定に供した化合物の分子量を決定することができる。

【0021】(ハ)¹H-核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)を測定することにより、前記一般式で表される本発明の化合物中に存在する水素原子の結合様式を知ることができる。前述の一般式(1)中のX₁、X₂、X₃、R、Aの種類に拘らず、ベンゼン環上のプロトンは6.0~8.5ppm付近に多重線で現れ、アミノ基のプロトンは8.2~8.5ppm付近にブロードな一重線で現れるのが一般的である。

【0022】(ニ)元素分析によって、炭素、水素、窒素(硫黄及びハロゲンを含む場合は硫黄及びハロゲン)の各重量を求め、さらに認知された各元素の重量%の和を100から減じることにより、酸素の重量%を算出することができる。したがって該化合物の組成式を決定することができる。

【0023】本発明のフェニルアミン誘導体は一般に常温常圧において黄色または黄褐色固体である。

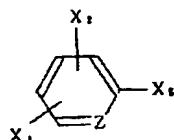
【0024】本発明の誘導体はベンゼン、エーテル、アルコール、アセトン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤にはよく溶けるが、水には不溶または難溶である。

【0025】本発明の前記一般式(1)で示されるフェニルアミン誘導体の製造方法は特に限定されるものでなく、どのような製造方法によって製造されてもよい。代表的な製造方法を例示すれば、下記の通りである。

【0026】(a)一般式(2)、

【化3】

【化4】

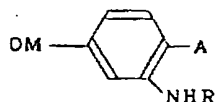


(4)

(ただし、X₁、X₂、X₃はハロゲン原子を示し、X₁、X₂及びZは一般式(1)で示した通りである。)

で表されるアリール誘導体を一般式 (5)

【化5】

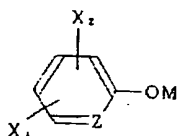


(5)

(ただし、Mは水素原子またはアルカリ金属を示し、R及びAは一般式(1)で示した通りである。)で表されるフェノール誘導体と溶媒の存在または不存在下に反応させるか、さらに或は、

【0028】(c)一般式(6)

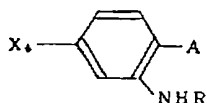
【化6】



(6)

(ただし、Mは水素原子またはアルカリ金属を示し、X₁、X₂及びZは一般式(1)で示した通りである。)で表されるアリール誘導体と一般式(7)

【化7】



(7)

(ただし、X₃はハロゲン原子を示し、Aは一般式(1)で示した通りである。)で表されるフェノール誘導体を溶媒の存在または不存在下に反応させることによって製造できる。

【0029】上記反応(a)において、一般式(2)で表されるフェニル誘導体と一般式(3)で表されるアミン誘導体の仕込モル比は必要に応じて適宜決定すればよいが、通常等モルもしくはアミン誘導体を例えば50%好ましくは20%過剰に用いるのが一般的である。

【0030】上記反応(b)において、一般式(4)で表されるアリール誘導体と一般式(5)で表されるフェノール誘導体の仕込モル比は必要に応じて適宜決定すればよいが、通常等モルもしくはフェノール誘導体を少し過剰例えば20%好ましくは10%過剰に用いるのが一般的である。

【0031】上記反応(c)において、一般式(6)で表されるアリール誘導体と一般式(7)で表されるフェノール誘導体の仕込モル比は必要に応じて適宜決定すればよいが、通常等モルもしくはアリール誘導体を少し過剰例えば20%好ましくは10%過剰に用いるのが一般的である。反応(a)、(b)及び(c)の溶媒としては特に限定されず公知の溶媒が使用出来る。一般に好適に使用される代表的なものを例示すれば、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、クロロホルム、N、

(6)

特開平4-217647

10

N-ジメチルホルムアミド等が使用される。

【0032】また反応(b)及び(c)に於て、Mが水素原子の場合、副生するハロゲン化水素を補足するため、通常は反応系内にハロゲン化水素補足剤を共存させることが好ましい。該ハロゲン化水素補足剤は特に限定されず公知のものを使用できる。一般に好適に使用されるハロゲン化水素補足剤の代表的なものを例示すればトリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン等のトリアルキルアミン；ピリジン；ナトリウムアルコラート；炭酸ナトリウム；炭酸カリウム；水酸化ナトリウム；水酸化カリウム；水素化ナトリウムなどが挙げられる。

【0033】また、反応(b)及び(c)において一般式(5)で示されるフェノール誘導体及び一般式(6)で示されるアリール誘導体のアルカリ金属としてはナトリウム、カリウム、リチウム等が使用できるが、一般にナトリウム、カリウムが最も好適である。

【0034】反応(a)、(b)及び(c)の反応温度は通常-30~200℃の範囲で行われるが、好適には5~150℃の範囲で行うのがよい。また、反応時間は0.5~40時間の範囲で行われるが、好適には3~10時間で行うのがよい。

【0035】反応系から目的生成物であるフェニルアミン誘導体を単離精製する方法は特に限定されず公知の方法が採用できる。反応液を氷水中に加え、生成した固体を濾別し、該固体を再結晶もしくはカラムクロマトグラフィーで精製する方法、或は溶媒が水に混ざらない場合には反応液を水に加え、有機溶媒で抽出し溶媒を留去した後、残渣を再結晶もしくはカラムクロマトグラフィーで精製する方法が好適に用いられる。

【0036】本発明の前記一般式(1)で示されるフェニルアミン誘導体は除草剤としての活性を有する。該除草剤としての使用形態は特に限定されず公知の使用形態がそのまま使用できる。例えば、不活性固体担体、液体担体、乳化分散剤等を用いて、粒剤、粉剤、乳剤、水和剤、フロアブル剤、錠剤、エアゾール、くん煙剤等任意の剤形にして使用することができる。

【0037】もちろん、製剤上の補助剤として、例えば展着剤、希釈剤、界面活性剤などを適宜配合して液体又は固体の状態で使用することができる。特に水やオイルに対する分散性を良くするために界面活性剤を用いることはしばしば効果的である。

【0038】該界面活性剤は一般の除草剤の製剤で使用されることが公知の、アニオン性、カチオン性またはノニオン性の界面活性剤が好適に使用出来る。特に好適に使用されるものを例示すると下記の通りである。

【0039】例えばアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、脂肪酸スルホネート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホネート、アルキル硫酸ナトリウム、リグニンスルホン酸ナト

リウム、ポリアルキルナフタレンスルホネート等である。

【0040】前記一般式(1)で示されるフェニルアミン誘導体を除草剤として使用する場合は使用形態で、その代表的なものを例示すると次ぎの通りである。

【0041】水和剤や粒剤は一般に一般式(1)で示される活性成分の他に、不活性固体担体、界面活性剤等が含まれている。該不活性固体担体は一般に天然又は合成の無機粉体が使用される。最も好適に使用されるものを例示すると、例えば、クレイ類、タルク、炭酸カルシウム、ケイソウ土、シリカ等である。通常1~80重量部の活性成分、5~98重量部の不活性固体担体、1~15重量部の界面活性剤からなる。勿論必要に応じてポリビニルアルコール、Naカルボキシメチルセルロース等を配合することもある。

【0042】乳剤は一般に活性成分と界面活性剤とを溶媒に溶解した溶液からなる。該溶媒は活性成分を溶解出来る公知なものが使用出来、代表的なものを例示すると、キシレン、フェノキシエタノール、シクロヘキサノン、ソルベントナフサ、メチルナフタレン、ケロシン等である。上記各成分は一般に75~20重量部の活性成分、10~20重量部の界面活性剤、15~60重量部の溶媒からなる。

【0043】粉剤は活性成分を天然又は合成の無機粉体に担持させたものである。一般に0.5~6重量部の活性成分と99.5~94重量部の無機粉体とを混合して製剤される。

【0044】フロアブル剤は水に不溶性の活性成分を微粉化し、分散剤等を加えて水に分散させた懸濁製剤である。一般に活性成分は20~50重量%の濃度で懸濁させるのが最も広く使用される態様である。

【0045】またくん煙剤には硝酸塩、亜硝酸塩、グアニジン塩、塩素酸カリウム等の発熱剤及びアルカリ金属塩、硝酸カリウム等の発熱調節剤が添加される。

【0046】

【発明の効果】前記一般式(1)で示されるフェニルアミン誘導体は除草剤としての活性が著しく高く種々の雑草に対して効果的である。一般に除草活性が有効な雑草を例示すると次ぎの通りである。

【0047】例えば、イヌビエ、タイヌビエ、ケイヌビエ、カズノコグサ、タマガヤツリ、ミズハナビ、ヒナガ*

IR (cm⁻¹) : 3360 (NH)、1250 (—C—O—C—)

【0055】MS (M) : 357

【0056】¹H-NMR (σppm ; テトラメチルシラン基準、重クロロホルム溶媒) : 3.41 (s, 3H), 3.48~3.90 (m, 4H), 6.00~8.30 (m, 7H)

【0057】元素分析値 (%) : C 50.20, H 3.80, N 7.92 (計算値 C 50.44, H 3.95, N 7.84)

*ヤツリ、カワラスガナ、ホタルイ、ハリイ、テンツキ、ヒメテンツキ、ヒデリコ、ミズガヤツリ、ヒメクグ、クログワイ、マツバイ、コウキヤガラ、オモダカ、アギナシ、ヘラオモダカ、ウリカワ、ヒルムシロ、デンジソウ、セリ、ヤナギタデ、コナギ、イボクサ、ホシクサ、ミゾハコベ、ヒメミソハギ、キカシグサ、ミズマツバ、ヒメジソ、チョウジタデ、アゼムシロ、タカサブロウ、タウコギ、アメリカセンダングサ、アカヌマソウ、サウトウガラシ、アブノメ、アゼナ、アゼトウガラシ等の水田雑草。

【0048】例えば、メヒシバ、エノコログサ、アカザ、イヌタデ、カヤツリグサ、コゴメガヤツリ、イヌビユ、スベリヒユ、アカツメクサ、カタバミ、スズメノテッポウ、スズメノカタビラ、ヤエムグラ、ノアサガオ、カワラケツメイ、カラスノエンドウ、ナズナ等の畑地雑草。

【0049】前記一般式(1)で表されるフェニルアミン誘導体は、特に従来除草剤として使用されている化合物、即ちジクロロ置換もしくはトリフルオロ置換のジフェニルエーテル化合物部に比較して、広葉雑草に対して高い選択除草を行うことができるという特性を有する化合物である。

【0050】このことは、これまで以上に広い範囲の作物に対しての適用が可能となった。更に移植稲に対しては、これまで以上に被害が少ない。

【0051】

【実施例】本発明を更に具体的に説明するため、以下実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定される物ではない。

【0052】実施例1

4-(2', 4'-ジクロロフェノキシ)-2-メトキシエチルアミノニトロベンゼン(化合物番号1)の製造

【0053】2, 4-ジクロロフェノールのカリウム塩 2.2g、4-クロロ-2-メトキシエチルアミン 2.3gとジメチルスルホキシド20mlを120℃で4時間加熱攪拌した。反応液を水中に添加し、酢酸エチルで抽出後濃縮した。残渣をヘキサン-メタノールで再結晶し、黄色固体を1.45g得た。収率は85.0%であった。このようにして得られた化合物の分析結果は次の通りであった。

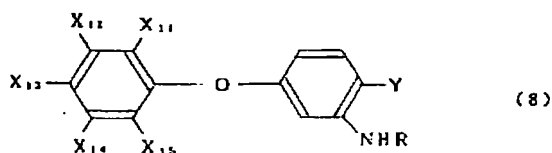
【0054】

【0058】これらの結果によって、単離生成物が、4-(2', 4'-ジクロロフェノキシ)-2-メトキシエチルアミノニトロベンゼンであることを確認出来た。

【0059】実施例2

実施例1と同様の方法により下記一般式(8)で示される化合物番号1から53の化合物を合成した。

【化8】



【0060】合成した化合物のIRの特性吸収、特徴的なマスフラグメント(MASS)及び¹H-NMR(テトラメチルシラン基準、CDCl₃で測定、δ:ppm)データ及び性状はそれぞれ表1に示した。

*素分析を参考にして上記各分析結果によって行った。その結果は表1中にX₁₁~X₁₅, Y及びRとして示した。

【0062】

10 表1

【0061】一般式(8)で示される化合物の確認は元*

化合物 番号	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	Y	R	IR (C-O-C, NH)	MASS	¹ H-NMR	性状
1	Cl	H	Cl	H	H	NO ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ -	1250 3300	3370 ^o	2.41 (s, 3H) 3.45~3.90 (m, 4H) 6.00~6.50 (m, 1H)	白色固体
2	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1250 3300	3370 ^o	1.23 (d, 3H) 3.20~3.80 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	-
3	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1250 3300	3370 ^o	1.12 (d, 3H) 3.45~3.90 (m, 5H) 5.00~5.50 (m, 1H)	-
4	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₂ OCH ₂ -	1250 3375	3370 ^o	1.00 (t, 3H), 3.30 (s, 3H) 3.20~3.80 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	白色固体
5	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅	1240 3300	3370 ^o	1.21 (d, 3H), 3.15~3.85 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	-
6	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1250 3375	3370 ^o	1.17 (d, 3H), 3.15~3.85 (m, 5H) 3.20~3.80 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	白色固体
7	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅	1250 3300	3370 ^o	1.50~2.10 (m, 2H), 3.10~3.80 (m, 4H) 3.45 (s, 3H) 5.00~5.50 (m, 1H)	白色固体
8	-	-	-	-	-	-	CH ₃ -CHCH ₂ OCH ₂ -	1240 3355	3370 ^o	1.27 (d, 3H), 3.37 (s, 3H) 3.40~3.90 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	-
9	-	-	-	-	-	-	C ₆ H ₅ -CHCH ₂ OCH ₂ -	1245 3375	3370 ^o	0.90 (t, 3H), 1.10~1.80 (m, 2H) 3.30 (s, 3H), 3.40~3.80 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	白色固体
10	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1245 3375	3370 ^o	1.60~2.40 (m, 4H) 3.15~3.85 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	-
11	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1240 3300	3370 ^o	1.42 (d, 3H) 5.00~5.50 (m, 1H)	-

【0063】

30 表2

化合物 番号	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	Y	R	IR (C-O-C, NH)	MASS	¹ H-NMR	性状
12	Cl	H	Cl	H	H	NO ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1240 3370	3370 ^o	6.40 (d, 2H) 3.30~3.80 (m, 4H)	白色固体
13	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1240 3300	3370 ^o	3.45~3.90 (m, 4H) 6.00~6.50 (m, 1H)	-
14	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1240 3375	3370 ^o	3.40~3.90 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	-
15	-	-	-	-	-	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1240 3350	3370 ^o	2.30 (s, 3H) 3.30~3.80 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	白色固体
16	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1250 3300	3370 ^o	1.10 (d, 3H) 3.20~3.75 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	-
17	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1250 3300	3370 ^o	1.00 (t, 3H), 3.10 (s, 3H) 3.20~3.80 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	-
18	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1240 3350	3370 ^o	1.10 (d, 3H), 3.10~3.80 (m, 4H) 3.20~3.80 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	白色固体
19	-	-	-	-	-	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1240 3350	3370 ^o	2.30 (s, 3H) 3.30~3.80 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	-
20	-	-	-	-	-	CH ₃	-(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1250 3350	3370 ^o	1.10~1.80 (m, 2H), 3.10 (s, 3H) 3.20~3.80 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	-
21	-	-	-	-	-	CH ₃	-(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1240 3350	3370 ^o	1.10 (d, 3H), 3.10~3.80 (m, 4H) 3.20~3.80 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	白色固体
22	-	-	-	-	-	CH ₃	-(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1240 3350	3370 ^o	1.10 (d, 3H), 3.10~3.80 (m, 4H) 3.20~3.80 (m, 4H) 5.00~5.50 (m, 1H)	-

【0064】

表3

表 3 (つづき)

化合物 番号	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y	R	分子量 (C-O-C, H ₂)	MASS	¹ H-NMR	性状
20	Cl	H	Cl	H	H	B OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1240 2276	27000	2.41 (s, 2H) 3.00 (s, 2H), 5.46-4.98 (m, 4H) 6.50-6.08 (m, 7H)	白色固体
21	"	"	"	"	"	"	-(CH ₂) ₂ OCH ₃	1245 2266	26400	2.89 (s, 2H), 3.18 (t, 2H) 3.92 (s, 2H), 3.47-2.98 (m, 4H) 6.20-5.78 (m, 7H)	"
22	"	"	"	"	"	"	-(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₃	1240 2240	27200	1.20 (d, 6H), 3.10-2.77 (m, 2H) 3.12-2.98 (m, 6H) 5.45-4.19 (m, 7H)	白色固体
23	"	"	"	"	"	F	-(CH ₂) ₂ OCH ₂	1250 2260	26400	1.88 (t, 2H), 2.12 (s, 2H) 3.38-2.18 (m, 4H) 6.40-5.78 (m, 7H)	淡黄色固体
24	"	"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1250 2278	27000	1.25 (s, 2H) 3.42-2.89 (m, 4H) 6.50-5.78 (m, 7H)	"
25	"	"	"	"	"	"	-(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₃	1245 2266	27200	1.28 (d, 6H), 3.10-2.89 (m, 2H) 3.10-2.89 (m, 6H) 5.40-4.19 (m, 7H)	"
26	"	"	"	"	"	Cl	-(CH ₂) ₂ OCH ₂	1230 2225	26000	1.00 (t, 2H), 3.18 (s, 2H) 3.42-2.18 (m, 4H) 6.50-5.78 (m, 7H)	白色固体
27	H	Cl	H	Cl	"	NO ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1255 2255	26700	1.25 (s, 2H) 3.42-2.89 (m, 4H) 6.50-5.78 (m, 7H)	白色固体
28	"	"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1240 2270	27100	1.60-2.88 (m, 2H) 3.10-2.89 (m, 2H) 6.40-5.78 (m, 7H)	"
29	"	"	"	"	"	"	-(CH ₂) ₂ OCH ₂	1250 2266	27100	1.70-2.22 (s, 2H) 3.10 (t, 2H), 3.40-2.89 (m, 2H) 6.10-4.78 (m, 7H)	白色固体
30	"	"	"	"	"	"	-(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₃	1240 2275	27000	1.00 (d, 6H), 5.40-2.89 (m, 2H) 1.50-2.78 (m, 2H) 6.40-5.78 (m, 7H)	"

[0065]


[表4]

表 4 (つづき)

化合物 番号	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y	R	分子量 (C-O-C, H ₂)	MASS	¹ H-NMR	性状
31	H	Cl	H	Cl	H	NO ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1250 2250	26500	0.48 (t, 2H) 1.50-1.90 (m, 2H) 3.93-3.62 (m, 2H), 6.00-4.45 (m, 7H)	白色固体
32	"	"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1255 2270	26800	1.50-2.40 (m, 4H) 3.10-2.89 (m, 2H) 3.60-4.90 (m, 2H), 6.00-2.85 (m, 7H)	"
33	B r	H	B r	H	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1245 2270	26400	2.40 (s, 2H) 3.05-2.89 (m, 4H) 6.00-5.50 (m, 7H)	"
34	"	"	"	"	"	"	CH ₃ -CHCH ₂ OCH ₃	1240 2250	27200	0.85 (t, 2H), 1.42-2.89 (m, 8H) 0.95 (s, 2H), 3.41-2.89 (m, 8H) 6.05-4.19 (m, 7H)	白色固体
35	"	"	"	"	"	"	-(CH ₂) ₂ OCH ₂	1240 2260	26800	1.81 (t, 2H), 2.22 (s, 2H) 3.38-2.18 (m, 4H) 6.00-5.78 (m, 7H)	"
36	"	"	"	"	"	"	CH ₃ CH ₂	1245 2260	26600	0.56-2.44 (m, 4H) 2.20-2.89 (m, 2H) 3.62-4.90 (m, 2H), 6.00-5.50 (m, 7H)	"
37	Cl	"	F	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1235 2255	26400	2.40 (s, 2H), 2.45-2.89 (m, 4H) 6.00-5.45 (m, 7H)	"
38	"	"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1240 2270	26400	1.22 (d, 2H) 2.40-2.89 (m, 2H) 6.00-5.50 (m, 7H)	白色固体
39	"	"	"	"	"	"	-(CH ₂) ₂ OCH ₂	1250 2260	25400	1.80-2.40 (m, 2H) 2.16-2.89 (m, 2H) 6.00-5.50 (m, 7H)	白色固体
40	"	"	"	"	"	"	-(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₃	1255 2270	26700	1.87 (d, 2H), 1.80-2.20 (m, 2H) 2.18-2.89 (m, 2H) 6.00-5.50 (m, 7H)	"
41	"	"	"	"	"	"	CH ₃ -CHCH ₂ OCH ₃	1240 2270	25400	1.20 (d, 2H), 3.36 (s, 2H) 2.40-2.89 (m, 2H) 6.45-5.50 (m, 7H)	"

[0066]

[表5]

化合物 番号	X					Y	R	I. r. (C-O-C, MHz)	MASS	IR-NMR	備 考
	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅						
45	C	H	F	H	H	HO ₂	C ₆ H ₅ -CHCH ₂ OCH ₃	1240 3330	2680	9.85 (t, 3H), 1.30-1.80 (m, 3H) 2.10-2.30 (m, 3H) 6.80-7.40 (m, 7H)	黄色固体
46	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ - 	1735 3440	2680	1.40-2.40 (m, 4H), 3.95-5.50 (m, 2H) 3.30-4.95 (m, 3H) 5.80-6.90 (m, 7H)	無色固体
47	-	-	C	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	1240 3330	2680	1.20-2.80 (m, 8H), 2.10-3.80 (m, 4H) 6.80 (d, 2H), 4.90-5.40 (m, 2H) 5.60-6.90 (m, 1H), 5.00-5.80 (m, 7H)	黄色固体
48	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	1245 3375	2680	1.20-2.80 (m, 8H), 2.10-3.80 (m, 4H) 6.80 (d, 2H), 4.90-5.40 (m, 2H) 5.60-6.90 (m, 1H), 5.00-5.80 (m, 7H)	-
49	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ OCCH ₂ CH=CH ₂	1258 3390	2680	2.60 (d, 2H), 2.80 (t, 2H) 2.40-4.90 (m, 6H), 5.20-5.80 (m, 1H) 6.80-7.40 (m, 7H)	無色液体
50	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ OCCH ₂ CH=CH ₂	1259 3385	2680	1.60 (d, 2H), 2.80 (t, 2H) 2.30-4.10 (m, 6H), 5.20-5.80 (m, 1H) 6.80-7.40 (m, 7H)	-
51	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	1245 3340	2680	2.20-2.80 (m, 1H), 4.30 (d, 2H) 2.80 (t, 2H), 5.10-5.40 (m, 1H) 6.80-7.40 (m, 7H)	-
52	-	-	F	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂	1245 3330	2680	2.40 (t, 2H) 2.80 (t, 2H), 2.10-4.10 (m, 4H) 6.50-7.00 (m, 7H)	無色液体
53	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ OCH ₂	1240 3375	2680	2.20 (t, 2H), 1.80 (t, 2H) 2.80 (t, 2H), 2.10-4.10 (m, 4H) 6.50-7.00 (m, 7H)	-

【0067】実施例3

4-(2'-クロール-4'-トリフルオロメチルフェノキシ)-2-メトキシプロピルアミノ-ニトロベンゼン (化合物番号57) の製造

【0068】4-(2'-クロール-4'-トリフルオロメチルフェノキシ)-1,2-ジニトロベンゼン 1. *

IR (cm⁻¹): 3360 (NH), 1210 (C-O-C)

【0070】MS (M): 404

【0071】¹H-NMR (σppm; テトラメチルシラン基準, 重クロロホルム溶媒): 1.70~2.25 (m, 2H), 3.36 (s, 3H), 3.40~3.75 (m, 4H), 5.98~8.60 (m, 7H)

【0072】元素分析値 (%): C 50.20, H 3.80, N 6.70 (計算値 C 50.44, H 3.98, N 6.92)

【0073】これらの結果から単離生成物が、4-(2'-クロール-4'-トリフルオロメチルアミノ-ニトロベンゼンであることを確認した。

【0074】実施例4

* 0gとメトキシプロピルアミン 2.7gを1時間攪拌後、濃縮した。残渣をシリカゲルクロマト (ベンゼン) により精製すると黄色固体が1.07g得られた。収率は95.6%であった。この化合物の分析結果は次の通りであった。

【0069】

【0075】合成した化合物のIRの特性吸収、特徴的なマスフラグメント及び¹H-NMRデータ及び性状は表2に示した。

実施例3と同様の方法により一般式(8)で示される化合物番号54から81の化合物 (化合物番号57を除く) を合成した。

【0075】合成した化合物のIRの特性吸収、特徴的なマスフラグメント及び¹H-NMRデータ及び性状は表2に示した。

【0076】これらの分析結果より合成した化合物が表2のX₁₁~X₁₅, Y及びRに示す一般式(8)の化合物であることを確認した。該確認にあたっては元素分析の結果も参照した。

【0077】

【表6】

表 2

化合物 番号	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y	R	1. r. (C-O-C, NED)	MASS	¹ H-NMR	注 記
54	Cl	H	CF ₃	H	H	NO ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1219 3390	3000 ^o	3.43 (s, 2H), 3.42-3.60 (m, 4H) 4.03-4.08 (m, 2H)	黄色固体
55	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1220 3390	3040 ^o	1.22 (t, 3H), 1.90-2.20 (m, 2H) 3.14-3.16 (m, 4H) 3.95-4.00 (m, 2H)	-
56	-	-	-	-	-	-	CH ₃ -CHCH ₂ OCH ₃	1225 3385	3040 ^o	1.27 (d, 3H) 2.00 (s, 2H), 3.40-4.10 (m, 3H) 4.00-4.10 (m, 2H)	白色固体
57	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ OCH ₃	1229 3388	3040 ^o	1.78-2.25 (m, 2H) 3.23 (s, 2H), 3.40-4.15 (m, 4H) 5.00-5.10 (m, 2H)	-
58	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ OCH ₂ CH ₃	1230 3385	3030 ^o	1.36 (d, 1H), 1.60-2.40 (m, 2H) 3.00-4.00 (m, 5H), 6.00-8.65 (m, 2H)	白色固体
59	-	-	-	-	-	-	C ₆ H ₅ -CHCH ₂ OCH ₃	1233 3380	3180 ^o	0.80 (t, 3H), 1.40-2.65 (m, 2H) 2.40 (s, 2H), 3.40-4.10 (m, 2H) 5.00-5.10 (m, 2H)	白色固体
60	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ O	1240 3375	3180 ^o	1.55-2.40 (m, 4H) 3.00-3.10 (m, 2H) 3.40-4.10 (m, 2H), 6.00-8.50 (m, 2H)	白色固体
61	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ O	1240 3375	3180 ^o	4.30 (d, 2H) 6.40-8.70 (m, 1.2H)	-
62	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ S	1244 3380	3280 ^o	4.45 (d, 2H) 8.00-8.72 (m, 1.2H)	-
63	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ OCH ₂ CH=CH ₂	1248 3385	3000 ^o	0.81 (t, 3H), 1.60-2.75 (m, 4H) 2.90 (d, 2H), 4.00-5.45 (m, 2H) 6.40-6.60 (m, 1H), 6.60-8.50 (m, 5H)	白色固体
64	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ OCH ₂ CH=CH ₂	1248 3370	3040 ^o	0.80 (d, 3H), 1.70-2.40 (m, 2H) 3.00-3.75 (m, 4H), 3.40-4.20 (m, 2H) 6.40-6.60 (m, 2H), 6.60-8.60 (m, 2H)	白色固体

[0078]

[表7]

表 2 (つづき)

化合物 番号	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y	R	1. r. (C-O-C, NED)	MASS	¹ H-NMR	注 記
65	Cl	H	CF ₃	H	H	NO ₂	-(CH ₂) ₄ OCH ₂ C=CH ₂ CH ₃	1249 3390	3040 ^o	1.74 (s, 3H), 2.00 (d, 2H) 3.30-4.00 (m, 4H), 4.44 (s, 2H) 6.00-8.20 (m, 2H)	白色固体
66	-	-	-	-	-	-	CH ₃ -CHCH ₂ OCH ₃	1245 3370	3100 ^o	2.40 (d, 2H) 3.40-3.80 (m, 4H) 6.01-8.30 (m, 2H)	白色固体
67	-	-	-	-	-	-	CH ₃ -CHCH ₂ OCH ₃	1246 3380	3040 ^o	0.27 (d, 3H), 3.40 (s, 3H) 2.42-4.05 (m, 2H) 6.01-8.50 (m, 1H)	-
68	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ OCH ₂ CH ₃	1251 3380	3120 ^o	1.20 (d, 3H), 1.70-2.21 (m, 2H) 2.20-2.70 (m, 2H) 6.00-8.55 (m, 2H)	-
69	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ O	1253 3335	3080 ^o	1.50-2.40 (m, 4H) 3.10-3.87 (m, 2H) 3.60-4.45 (m, 2H), 6.07-8.75 (m, 2H)	-
70	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ OCH ₂ CH=CH ₂	1255 3355	3100 ^o	0.80 (t, 3H), 1.60-2.75 (m, 4H) 4.00 (d, 2H), 4.00-5.40 (m, 2H) 7.00-8.10 (m, 2H)	白色固体
71	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ OCH ₂ CH=CH ₂ CH ₃	1249 3375	3080 ^o	1.60 (d, 3H), 1.95 (t, 2H) 2.20-4.10 (m, 4H) 5.40 (t, 1H), 6.00-7.00 (m, 2H)	-
72	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ OCH ₃	1246 3330	3170 ^o	3.35 (s, 3H), 2.01 (t, 2H) 2.92 (d, 2H), 3.44-4.00 (m, 4H) 6.40-7.70 (m, 2H)	-
73	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1245 3385	3080 ^o	3.40 (s, 3H) 3.00 (d, 3H), 3.40-4.00 (m, 4H) 6.00-8.00 (m, 2H)	白色固体
74	-	-	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ OCH ₂ CH=CH ₂	1256 3375	3040 ^o	1.62-2.25 (m, 2H), 3.10-3.90 (m, 4H) 4.00 (d, 2H), 4.00-5.40 (m, 2H) 5.60-6.00 (m, 1H), 6.10-8.60 (m, 2H)	-
75	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ O	1250 3280	3230 ^o	1.42-2.40 (m, 4H), 2.00-3.60 (m, 2H) 3.50-4.00 (m, 2H) 6.30-8.00 (m, 2H)	-

[0079]

[表8]

表 2 (つづき)

[illegible]

【0080】 实施例5

4-(3'-クロロ-5'-トリフルオロメチルピリジ
ル-2-オキシ)-2-メトキシプロピルアミノ-ニト
ロベンゼン(化合物番号82)の製造

【0081】4-(3'-クロロ-5'-トリフルオロ
メチルピリジル-2-オキシ)-2-クロロニトロベ*

IR (cm⁻¹) : 3330 (NH), 1240 (-C-O-C)

【0083】MS (M) : 405

【0084】 $^1\text{H-NMR}$ (σppm ; テトラメチルシラン基準、重クロロホルム溶媒): 1.89 (t, 2H), 3.28 (s, 3H), 3.35~4.10 (m, 4H), 7.00~8.35 (m, 6H)

【0085】元素分析值(%)：C47.60, H3.85, N10.78 (計算值C47.36, H3.73, N10.36)

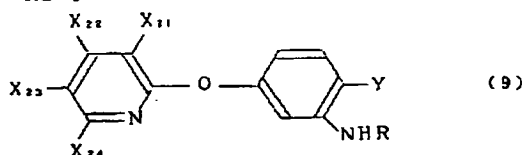
【0086】これらの結果から単離成生物が、4-(2'-クロル-4'-トリフルオロメチルアミノ-ニトロベンゼンであることを確認した。

【0087】 实施例6

実施例 4 と同様の方法により下記一般式 (9) で示される化合物番号 82 から 88 の化合物を合成した。

[0 0 8 8]

【化9】



【0089】合成した化合物のIRの特性吸収、特徴的なマスフラグメント及び¹H-NMRデータ及び性状は表3に示した。

*ンゼン 3.37 g、メトキシプロピルアミン 8 g を 1 時間攪拌した。反応液を濃縮し、残査をシリカゲルクロマト（ベンゼン）により精製すると黄色固体が 3.0 g 得られた。収率は 74.0% であった。この化合物の分析結果は次の通りであった。

【0082】

【0090】これらの分析結果より合成した化合物が表3のX₂₁～X₂₄、Y及びRに示す一般式(9)で示される化合物であることを確認した。尚該確認に際しては元素分析の結果を参照した。

30 【0091】製劑例1

【0092】表1、表2及び表3に示したフェニルアミン誘導体10重量部、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル2重量部、微粉クレア40重量部、及びジシクロライト48重量部を粉砕混合して10%水和剤を調製した。

【0093】用途例1

【0094】1/8850アールの磁性ポットに水とよく混合した水田土壌（沖積壤土）を充填し、水田雑草を播種した後、3葉期の稲苗（品種：アキニシキ）を深さ2 cmに移植し、水を加えて2 cmの湛水状態にした。

【0095】次いで、製剤例1で製造した各化合物の10%希釈液を雑草発芽時に所定量滴下処理した。処理後、平均気温25℃の温室内で育成させ、3週間後に各供試化合物の除草効果を調査した結果を表4に示した。

【0096】ただし、表中に示した広葉とはアゼナ、キカシグサ、ミゾハコベ等を言う。評価は6段階とし、除草効果の評価は下記のように0～5の数字で表した。

0 抑草率 0 ~ 9 %

1 抑草率 10~29%

50 2 抑草率 30~49%

(13)

特開平4-217647

23

24

3 抑草率 50～69%
 4 抑草率 70～89%
 5 抑草率 90～100%

* 1 対無処理区比 90～99%
 2 対無処理区比 80～89%
 3 対無処理区比 60～79%
 4 対無処理区比 40～59%
 5 対無処理区比 0～39%

【0097】移植稻の葉害に関しては草丈、分けつ数、
 全重量（風乾量）の対無処理区比を出し、3つの要因の
 最も悪いものを5とし、下記の0～5の6段階で評価し
 た。

【0098】

【表10】

0 対無処理区比 100%

*

表 4

化合物 番 号	薬 量 gai/10a	水稲葉害					
		移植イネ	ノビエ	タマガヤツリ	ホタルイ	コナギ	広 葉
1	500	0	5	5	5	5	5
2	"	0	5	5	5	5	5
3	"	0	5	5	5	5	5
4	"	0	5	5	5	5	5
5	"	0	5	5	5	5	5
6	"	0	5	5	5	5	5
7	"	0	5	5	4	5	5
8	"	0	5	5	4	5	5
9	"	0	5	5	4	5	5
10	"	0	4	5	4	4	5
11	"	0	5	5	5	5	5
12	"	0	5	5	5	5	5
13	"	0	5	5	5	5	5
14	"	0	5	5	5	5	5
19	"	0	5	5	4	4	4
20	"	0	5	5	4	4	5
22	"	0	5	5	4	5	4
36	"	0	5	5	4	5	5
37	"	0	5	5	4	4	4
38	"	0	5	5	4	4	4
40	"	0	5	5	4	5	4
41	"	0	5	5	4	5	4
42	"	0	5	5	4	5	4
43	"	0	5	5	4	5	4

【0099】

【表11】

(14)

特開平4-217647

25

26

表 4 (つづき)

化合物	電 量	水素原子	除 幕 効 果				
番 号	cal/gm	移動イネ	ノビエ	タマギヤツリ	ホタルイ	コナギ	広 葉
47	500	0	5	5	5	5	5
54	"	0	5	5	5	5	5
55	"	0	5	5	5	5	5
56	"	0	5	5	5	5	5
57	"	0	5	5	5	5	5
58	"	0	5	5	5	5	5
59	"	0	5	5	5	5	5
60	"	0	5	5	4	5	5
61	"	0	5	5	6	5	5
62	"	0	5	5	5	4	5
63	"	0	5	5	5	5	5
64	"	0	5	5	4	5	5
65	"	0	5	5	5	5	5
66	"	0	5	5	5	5	5
67	"	0	5	5	5	5	5
68	"	0	5	5	4	5	5
69	"	0	5	5	4	5	5
70	"	0	5	5	5	5	5
80	"	0	4	5	4	5	5
81	"	0	4	5	5	5	5
82	"	0	5	5	5	5	5
83	"	0	5	5	5	5	5
84	"	0	5	5	4	4	4
85	"	0	5	5	4	4	4

【0100】

【表12】

表 4 (つづき)

[illegible]

を出し、2つの要因の最も悪いものを5とし、下記の0～5の6段階で評価した。

0	對無處理區比	1 0 0 %
1	對無處理區比	9 0 ~ 9 9 %
2	對無處理區比	8 0 ~ 8 9 %
3	對無處理區比	6 0 ~ 7 9 %
4	對無處理區比	4 0 ~ 5 9 %
5	對無處理區比	0 ~ 3 9 %

【表 13】

(16)

特開平4-217647

29

30

表 5

化合物 番 号	薬 量 gai/10a	作 用	除 草 効 果			
		大 豆	ノビエ	アオビユ	コセンダングサ	
1	1000	0	5	5	5	
2	"	0	5	5	5	
3	"	0	5	5	5	
4	"	0	5	5	5	
5	"	0	5	5	5	
6	"	0	5	5	5	
7	"	0	5	5	5	
8	"	0	5	5	5	
9	"	0	5	5	5	
10	"	0	5	5	4	
11	"	0	5	5	5	
12	"	0	5	5	5	
13	"	0	5	5	5	
14	"	0	5	5	5	
15	"	0	4	4	4	
16	"	0	4	4	4	
19	"	0	4	5	4	

[0104]

【表14】

表 5 (つづき)

化合物 番 号	薬 量 gal/10a	作 用	除 草 効 果		
		大 豆	ノ ビ エ	ア オ ビ ュ	コ セ ン ダ ン グ サ
20	1 0 0 0	0	4	5	4
22	"	0	5	5	5
36	"	0	4	5	4
37	"	0	5	5	5
38	"	0	5	5	5
39	"	0	5	5	5
40	"	0	5	5	5
41	"	0	5	5	5
42	"	0	5	5	5
43	"	0	4	5	5
44	"	0	4	5	5
47	"	0	5	5	5
54	"	0	5	5	5
55	"	0	5	5	5
56	"	0	5	5	5
57	"	0	5	5	5
58	"	0	5	5	5

【0105】

【表15】

表 5 (つづき)

化合物 番 号	薬 量 gal/10a	作 用	除 草 効 果		
		大 豆	ノ ビ エ	ア オ ビ ュ	コ セ ン ダ ン グ サ
59	1000	0	5	5	5
60	"	0	5	5	5
61	"	0	5	5	5
62	"	0	5	5	5
63	"	0	5	5	5
64	"	0	5	5	5
65	"	0	5	5	5
66	"	0	5	5	5
67	"	0	5	5	5
68	"	0	5	5	5
69	"	0	5	5	5
70	"	0	4	5	4
71	"	0	4	5	4
75	"	0	4	5	4
80	"	0	4	5	4
81	"	0	5	5	5
82	"	0	5	5	5

【0106】

【表16】

表 5 (つづき)

化合物 番 号	薬 量 gal/10a	作 用	除 草 効 果		
		大 豆	ノ ビ エ	ア オ ビ ュ	コ セ ン ダ ン グ サ
83	1000	0	5	5	5
84	"	0	4	4	4
85	"	0	4	4	4
86	"	0	5	5	5
87	"	0	5	5	5
88	"	0	4	4	4

【0107】用途例3

【0108】1/8850アルの磁性ボットに畑土壌
(埴壌土)を充填し、ノエビ、エノコログサ、アオビユ
及びコセンダングサの各種植物種子を0.5～1cmの
深さに播き、次いで各化合物の水和剤の水希釈液を所定
量土壌に噴霧した。処理後、平均気温25℃の温室内で 40

生育させ、2週間後に各供試化合物の除草効果を調査し
た。調査結果は表6に示した。なお、表6中の除草効果
の評価は前記と同じである。

【0109】

【表17】

表 6

化合物 番 号	薬 量 gai/10a	除 草 効 果			
		ノ ビ エ	エノコログサ	アオビユ	コセンダングサ
1	1000	5	5	5	5
2	"	5	5	5	5
3	"	4	4	5	5
4	"	5	5	5	5
5	"	5	5	5	5
6	"	5	4	5	5
7	"	5	5	5	5
8	"	5	5	5	5
9	"	5	5	5	5
10	"	4	5	5	4
11	"	5	5	5	5
12	"	5	5	5	5
13	"	5	5	5	5
14	"	5	5	5	5

【0110】

【表18】

(21)

特開平4-217647

39

40

表 6 (つづき)

化合物 番 号	薬 量 gai/10a	除 草 効 果			
		ノ ビ エ	エノコログサ	アオビユ	コセンダングサ
19	1000	4	4	5	5
20	"	4	4	5	5
22	"	5	5	5	5
36	"	4	4	4	4
37	"	5	5	5	5
38	"	5	5	5	5
40	"	4	5	5	5
41	"	5	5	5	5
42	"	5	5	5	4
43	"	5	5	5	5
44	"	4	4	5	5
47	"	5	5	5	5
54	"	5	5	5	5
55	"	5	5	5	5

【0111】

【表19】

表 6 (つづき)

化合物 番 号	薬 量 gai/10a	除 草 効 果			
		ノ ビ エ	エノコログサ	アオビユ	コセンドングサ
56	1 0 0 0	5	5	5	5
57	"	5	5	5	5
58	"	5	5	5	5
59	"	5	5	5	5
60	"	5	5	5	5
61	"	5	5	5	5
62	"	5	5	5	5
63	"	5	5	5	5
64	"	5	5	5	5
65	"	5	5	5	5
66	"	5	5	5	5
67	"	5	5	5	4
68	"	5	5	4	5
69	"	5	5	5	5

【0112】

【表20】

表 6 (つづき)

化合物 番 号	薬 量 gai/10a	除 草 効 果			
		ノ ビ エ	エノコログサ	アオビユ	コセンダングサ
75	1 0 0 0	5	5	5	5
80	"	5	5	5	4
81	"	5	5	5	4
82	"	5	5	5	5
83	"	5	5	5	5
84	"	5	5	5	5
85	"	5	5	4	4
86	"	5	5	5	5
87	"	5	5	5	5
88	"	5	5	5	5

【表 9】

化合物 番号	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y	R	1. r. [C-O-C, 単位]	MASS	¹³ C-NMR	色 状
22	C	H	CF ₃	H	PO ₂	-(CH ₂) ₂ OCH ₃	1240 1220	405 (F)	0. 80 (t, 2H), 3. 28 (t, 1H) 2. 25-4. 10 (m, 4H) 3. 00-3. 80 (m, 4H)	黄色固状
23	-	-	-	-	PO ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1245 1240	397 (F)	3. 29 (t, 2H) 3. 42-3. 85 (m, 4H), 4. 05-4. 10 (m, 2H)	-
24	-	-	-	-	H	-(CH ₂) ₂ OCH ₃	1240 1245	386 (F)	2. 00 (t, 2H), 3. 28 (t, 1H) 3. 25-4. 15 (m, 4H) 7. 56-8. 20 (m, 1H)	白色固状
25	-	-	-	-	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1245 1250	340 (F)	3. 41 (t, 2H) 3. 45-4. 22 (m, 4H) 7. 70-8. 25 (m, 1H)	-
26	H	-	CF ₃	-	PO ₂	-(CH ₂) ₂ OCH ₃	1250 1255	371 (F)	1. 90 (t, 2H), 3. 31 (t, 1H) 3. 27-4. 20 (m, 4H) 7. 00-8. 55 (m, 1H)	白色固状
27	-	-	-	-	PO ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1250 1255	357 (F)	1. 85 (t, 2H), 3. 30 (t, 1H) 3. 22-4. 20 (m, 4H) 0. 80-3. 50 (m, 1H)	-
28	-	-	-	-	H	-(CH ₂) ₂ OCH ₃	1250 1240	326 (F)	1. 80 (t, 2H), 3. 20 (t, 1H) 3. 32-4. 20 (m, 4H) 7. 60-8. 20 (m, 1H)	白色固状

フロントページの続き

(51) Int. Cl.³

C 0 7 C 255/59

C 0 7 D 213/30

307/52

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

7330-4H

6701-4C

7729-4C

(72) 発明者 加藤 恒明

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株

式会社内